

УДК 543.4.5.8

СОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ И СОЗДАНИЕ ИНДИКАТОРА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II, III)

Н.А.Гавриленко, Г.М.Мокроусов, Р.А.Гавриленко
Томский государственный университет, химический факультет
634050, Томск, пр. Ленина, 36
dce@mail.ru

Поступила в редакцию 15 ноября 2002 г.

Исследована сорбционная способность модифицированной полиметакрилатной матрицы; показана возможность создания на основе этой матрицы индикатора для экспрессного полуколичественного определения железа (II, III) в водных объектах с пределом обнаружения до 0,01 мг/л. В качестве модификатора и комплексообразующего агента использовали 2,2'-дипиридил совместно с восстановителем (аскорбиновая кислота) и ацетатным буфером.

Гавриленко Наталия Айратовна - кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии ТГУ.

Область научных интересов: аналитическая химия, молекулярный дизайн полимеров, тест-методы.

Автор 37 работ.

Мокроусов Геннадий Михайлович - доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии ТГУ.

Область научных интересов: аналитическая химия, новые полифункциональные материалы.

Автор 213 работ.

Гавриленко Ростислав Алексеевич - аспирант кафедры неорганической химии ТГУ.

Область научных интересов: новые полифункциональные материалы.

Автор 9 работ.

Разработка экспрессных и простых методов определения железа (II, III) в природных и питьевых водах является важной задачей аналитической химии. Это связано с высокой распространенностью железа в объектах окружающей среды и медико-биологическим действием избытка его ионов на организм человека. В основу тест-методов положены цветные реакции на твердой фазе ионов металла с реагентом [1, 2]; для их проведения обычно используют известные, хорошо зарекомендовавшие себя в фотометрическом анализе органические реагенты [3]. Известные тест-методы определения железа (II, III) на индикаторных бумагах представлены в работе [4]. В настоящее время особое развитие получили тест-методы на полимерных матрицах вследствие возможного последующего их применения в малогабаритных инструментальных приборах. В связи с этим нами была поставлена задача: создать прозрачный индикатор для экспрессного определения и визуальной оценки с перспективой точного количественного твердофазного фотометрического определения Fe (II, III) с низким пределом обнаружения. Для этого были проведены исследования сорбционной способности по отношению к ионам железа (II, III) модифицированной полиметакрилатной матрицы. Используемый в качестве модификатора 2,2'-дипиридил используется при фотометрическом определении Fe (II, III) и применяется при анализе вод на общее содержа-

ние железа [5]. Оптимальные условия определения ионов железа с 2,2' - дипиридиллом были адаптированы к тест-методу на основе прозрачной полиметакрилатной матрицы.

Экспериментальная часть

Исходные растворы с содержанием железа (II), железа (III) 0,1 мг/мл готовили растворением точных навесок соли Мора (ч.д.а.) и железоаммонийных квасцов (ч.д.а.) соответственно в растворах серной кислоты. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением в день использования. Для приготовления буферных растворов использовали ацетат аммония, уксусную кислоту (все ч.д.а.) [5]. 0,1 %-ный раствор 2,2'-дипиридила и 1 %-ный раствор аскорбиновой кислоты готовили растворением точных навесок.

Прозрачную полиметакрилатную матрицу синтезировали по методике, описанной ранее [6]. Модифицирование полученной полиметакрилатной матрицы 2,2'-дипиридиллом, проведено сорбцией из водного раствора. Поскольку 2,2'-дипиридил образует окрашенный комплекс с ионами железа (II) при pH=4, то непосредственно в полимерную матрицу наряду с комплексообразующим реагентом вводили восстановитель для железа (III), в качестве которого использовали аскорбиновую кислоту и ацетатный буфер. Имобилизацию реагентов в полиметакрилатную матрицу проводили их сорбцией полимером из раствора, содержащего 10 мл насыщенного раствора 2,2'-дипиридила, 10 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и 10 мл буфера.

Сорбцию 2,2'-дипиридила и ионов железа полиметакрилатной матрицей изучали в статическом режиме. Для этого в сосуды с притертыми пробками помещали исследуемые растворы и пластины полиметакрилатной матрицы. Затем сосуды встряхивали на электромеханическом вибросмесителе до установления сорбционного равновесия. Величину сорбции a (мг/г) рассчитывали по формуле

$$a = \frac{(C_0 - [C]) \cdot V}{m},$$

где C_0 - концентрация определяемого соединения в водном растворе перед сорбцией, мг/мл; $[C]$ - концентрация в растворе после сорбции, мг/мл; V - объем анализируемого раствора, мл; m - масса полиметакрилатной матрицы, г.

Равновесную концентрацию ионов железа определяли фотометрически по ГОСТу [5]. Определение 2,2'-дипиридила осуществляли с помощью разработанной фотометрической методики, ос-

нованной на поглощении дипиридилльного комплекса железа (II). Закон Бэра выполняется при избытке иона металла железа (II) в условиях полного связывания лиганда в комплекс ($\lambda=540$ нм, $C_R^{2+}=0,1$ мг/мл, $C_{\text{дип}}=0,016+0,16$ мг/мл, pH=4).

Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре КФК-3.

Результаты и их обсуждение

Для получения информации о природе взаимодействия между органическим реагентом с полимерной матрицей были получены изотерма (рис. 1) и кинетическая кривая сорбции (рис. 2) 2,2'-дипиридила из водного раствора полиметакрилатной матрицей.

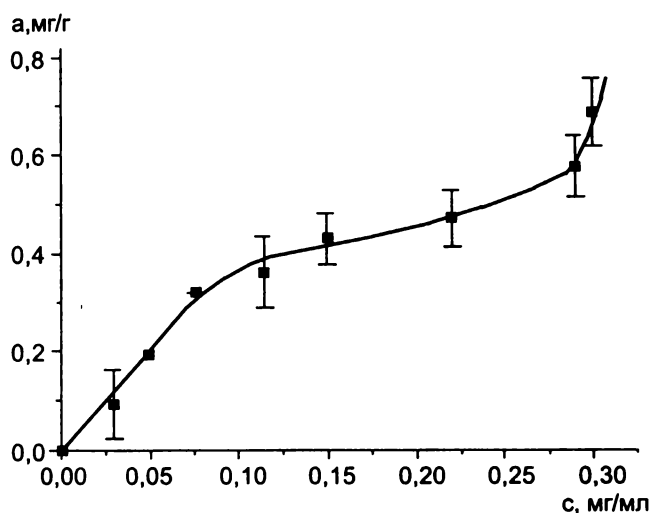


Рис. 1. Изотерма сорбции 2,2'-дипиридила полиметакрилатной матрицей ($m_{\text{м}}=0,6$ г, $V=30$ мл)

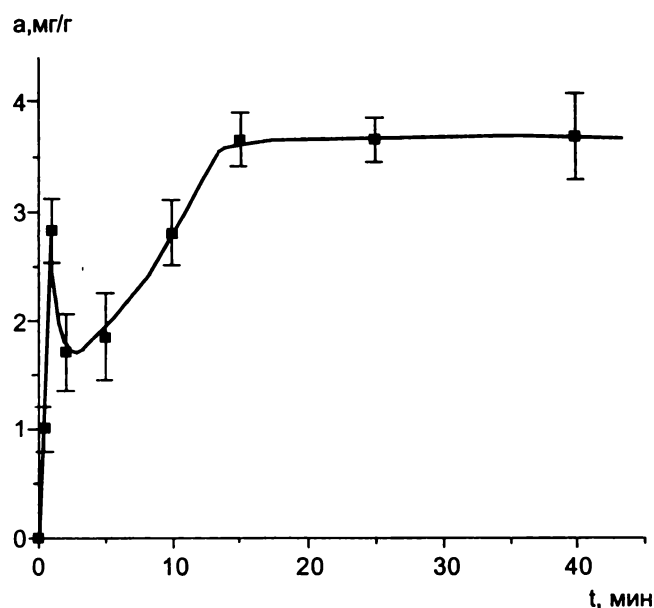


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции 2,2'-дипиридила полиметакрилатной матрицей ($C_{\text{дип}}=1,0$ мг/мл, $V_{\text{р-ра}}=30$ мл, $m_{\text{м}}=0,5$ г)

Изотермы сорбции имеют два восходящих участка и плато между ними. Первый участок роста на изотермах отвечает молекулярной сорбции реагентов, а второй – образованию в фазе сорбента молекулярных агрегатов [7]. Из кинетической кривой сорбции реагента матрицей видно, что в первые несколько минут происходят структурные изменения, о чем свидетельствует экстремум в этой области. Это связано со встраиванием реагента внутрь матрицы и образованием новой структуры. Образцы полиметакрилатной матрицы после иммобилизации 2,2'-дипиридила сохраняют свою прозрачность. Ее сорбционные свойства по отношению к ионам железа (II, III) также представлены в виде кинетической кривой (рис. 3).

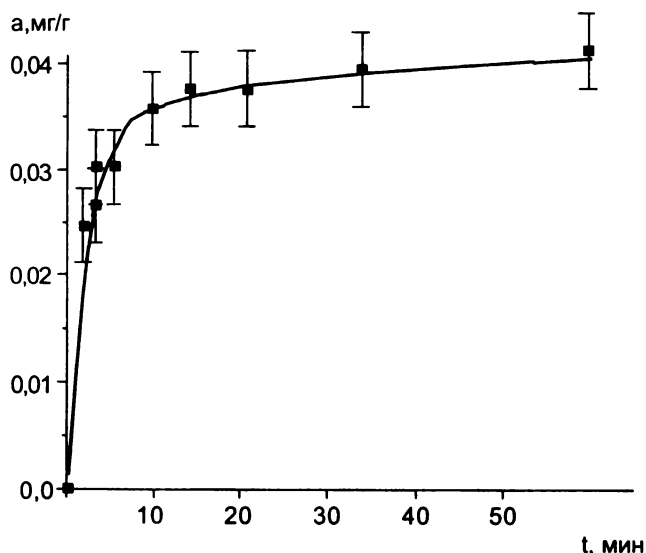


Рис.3. Кинетическая кривая сорбции железа (II, III) полиметакрилатной матрицей, модифицированной 2,2'-дипиридилом ($C_{Fe} = 0,001$ мг/мл, $V_{p-pa}=50$ мл, $m_{pm}=0,5$ г)

Кинетическая кривая сорбции ионов железа модифицированной полиметакрилатной матрицей имеет классический вид, что свидетельствует

об отсутствии структурных изменений в процессе извлечения железа (II, III) модифицированной полиметакрилатной матрицей. Вероятно, основные взаимодействия, наблюдаемые при сорбции, осуществляются за счет образования связей между ионами железа и реагентом в полимерной матрице. После сорбции железа (II, III) матрица окрашивалась в красный цвет по всей массе. Время установления равновесия при объеме исследуемой воды 50 мл составляет приблизительно 10 минут.

Для приготовления цветной шкалы 50 мл раствора, содержащего 0,5; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 80,0 мкг Fe (II, III), что соответствует концентрациям 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 и 1,6 мг/л, перемешивали с 0,50 г модифицированной полиметакрилатной матрицей в течение 30 мин. Матрицу извлекали, сушили при комнатной температуре и хранили запечатанной в полиэтиленовой пленке. Срок хранения не менее одного месяца. Диапазон концентраций железа (II, III) подбирали так, чтобы визуально наблюдалось различие окраски пластин с двумя ближайшими концентрациями железа (II, III). Для удобства использования теста в полевых условиях с помощью программы Microsoft Power Point был приготовлен имитат цветной шкалы. Установлено, что с помощью предложенной матрицы возможно определение железа (II, III) в концентрации 0,01 мг/л (объем пробы 50 мл), что составляет 1/30 ПДК для питьевых вод (0,3 мг/л). Методика опробована при анализе минеральной воды. Результаты определения ионов железа (II, III) предложенным тест-методом, а также фотометрическим методом с 1,10-фенантролином в минеральной воде представлены в таблице и свидетельствуют о правильности полученных результатов и возможности применения тест-определения ионов железа (II, III).

Результаты определения ионов железа (II, III) ($n=3$, $P=0,95$)

Проба	Найдено тест-методом, мг/л		Найдено фотометрическим методом, мг/мл	
	Fe (II, III)	S_r	Fe (II, III)	S_r
Минеральная вода "Чажемто"	$0,04 \pm 0,03$	0,63	$0,04 \pm 0,01$	0,25
Минеральная вода "Нарзан"	$0,08 \pm 0,03$	0,35	$0,07 \pm 0,02$	0,21

Результаты проведенного исследования показали возможность сорбционного концентрирования ионов железа из водного раствора в виде комплекса с 2,2'-дипиридилом, иммобилизованным в полиметакрилатной матрице с последующим детектированием в фазе сорбента. Показано, что возможно полуколичественное определение ионов

железа, относительное стандартное отклонение в области малых содержаний железа (II, III) не превышает 0,63. Таким образом, полиметакрилатная матрица, модифицированная 2,2'-дипиридилом, аскорбиновой кислотой и ацетатным буфером, позволяет проводить тест-определение железа (II, III) по интенсивности окраски полимерной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А. Простейшие средства аналитического контроля // Хим. пром. 1997. № 6. С.48-56.
2. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №9. С. 902-932.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 503 с.
4. Амелин В.Г. Тест-определение железа (II, III) с использованием индикаторных бумаг // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №9. С. 991-993.
5. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы определения содержания общего железа. М.: Изд-во стандартов, 1981. 240 с.
6. Сараева В.Е. Кинетика процессов в сложных полимерных системах на основе ПММА и использование результатов ее выводов для оптимизации свойств создаваемых систем / В.Е.Сараева, Т.В.Зарецкая, Т.В.Буланцева // Вопросы химии и химического материаловедения / Под ред. Б.М.Марьянова. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2002. С.50-53.
7. Парфит Г. Адсорбция малых молекул / Г.Парфит, К.Рочестер // Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир. 1986. С.13-24.

* * * * *

MODIFYING OF POLY(ACRYLATE) MATRIX BY SORPTION AND CREATION OF THE DETECTING INSTRUMENT FOR EXPRESS DETERMINATION OF FE (II, III)

N.A.Gavrilenko, G.M.Mokrousov, R.A.Gavrilenko

The poly(acrylate) matrix was modified by 2,2'-dipyridile as complexing reagent. Also ascorbic acid as reducer and acetat buffer were applied in work. The sorption capacity of modified poly(acrylate)matrix was studied. The opportunity of creation on the basis of this matrix of the detecting instrument was rotined for express semiquantitative determination Fe (II, III) in aqueous objects. The limit of acquisition was less than 0,01 mg/L.
